

①⑨ 日本国特許庁 (JP)

①⑩ 特許出願公開

①⑫ 公開特許公報 (A)

昭56—128670

⑤ Int. Cl.³
B 23 K 1/20
C 23 G 5/00

識別記号

庁内整理番号
6919—4E
7011—4K

④③ 公開 昭和56年(1981)10月8日

発明の数 2
審査請求 未請求

(全 6 頁)

④④ 金属部品の清浄法および清浄された部品

9デイトン・エイコーン・ド
ライプ2340

②特 願 昭56—16756

①④ 出 願 人 ユニバーシティ・オブ・デイト
ン

②出 願 昭56(1981)2月6日

優先権主張 ②② 1980年2月6日 ③③ 米国(US)
③③ 119061

アメリカ合衆国オハイオ州4546
9デイトン・カレッジ・パーク
・アベニュー300

②⑦ 発 明 者 ジャック・ダブリュー・チャス
ティーン
アメリカ合衆国オハイオ州4541

②④ 代 理 人 弁理士 湯浅恭三 外2名

明 細 書

1. [発明の名称]

金属部品の清浄法および清浄された部品

2. [特許請求の範囲]

1. a) ろう付け不可能な金属部品を気密シールし
た室に入れ、

b) 該部品を該室内で気体雰囲気暴露し、該
雰囲気は元素C-O-H-F を含有し、かつ
10⁴ 以上のH/O 比を有する、

c) 同時に該室を1000℃より低い温度に加熱し、

d) 該雰囲気で満たされた該加熱された室内に、
該部品を、それを清浄し、ろう付け可能とする
のに十分な時間、保持し、そして

e) 該室および該部品を冷却した後、該部品を
該室から取り出す、

ことからなる、ろう付け不可能な金属部品を清
浄してろう付け可能とし、そうでなければ結合
可能とする方法。

2. 該H/O 比は約10⁴ であり、そして該温度

はほぼ800~1000℃である特許請求の範
囲第1項記載の方法。

3. 該H/O 比は約10⁵ であり、そして該温度
はほぼ700~1000℃である特許請求の範
囲第1項記載の方法。

4. 該C-O-H-F の雰囲気はフルオロカーボン
樹脂の熱分解により生成し、これに他の不活性
ではないガスの実質的量を加えないで低湿分含
有水素ガスを加える特許請求の範囲第1、2ま
たは3項記載の方法。

5. 該フルオロカーボン樹脂はポリテトラフルオ
ロエチレン樹脂である特許請求の範囲第4項記
載の方法。

6. 該水素ガス中に存在する湿分はほぼ200
ppm より少ない特許請求の範囲第5項記載の
方法。

7. 該金属部品はステンレス鋼、超合金、固溶体
の超合金、およびガンマブライム硬化したニッ
ケル合金からなる群より選ばれた材料である特
許請求の範囲第1、2、3または5項記載の方

法。

8. 該方法は水素以外の非不活性ガスの実質量を加えないで実施する特許請求の範囲第1、2、3または5項記載の方法。
9. a) ろう付け不可能な金属部品を気密シールした室に入れ、
b) 該部品を該室内で気体雰囲気暴露し、該雰囲気は元素C-O-H-Fを含有し、かつ 10^4 以上のH/O比を有する、
c) 同時に該室を1000℃より低い温度に加熱し、
d) 該雰囲気で満たされた該加熱された室内に、該部品を、それを清浄するのに十分な時間、保持し、そして
e) 該室および該部品を冷却した後、該部品を該室から取り出す、
ことからなる方法によつて製造された清浄なろう付け可能なかつ結合可能な金属部品。
10. 該C-O-H-Fの雰囲気はフルオロカーボン樹脂の熱分解によつて生成し、これに実質量の

化したニッケル基合金を用いている。多くの他のエンジンは、このような材料を用い、ガンマプライム硬化した合金の使用はこれらの超合金の望ましい性質のため疑いなく将来増加するであろう。

問題は、このような合金から作つたエンジン部分が非常に高価であり、現在、金属の疲労により割れたとき、修理できないということである。このような成分を溶接修理する試みは、溶接後の割れを生ずる。同様に、普通のろう付けは、ニッケル基ろう合金がガンマプライム硬化した表面上を走らないので、影響を受けない。こうして、高真空下で溶融したろう合金は新らしいガンマプライム硬化した部分を一緒に付着しないが、損傷したガンマプライム硬化した合金部分中の割れ目の内側にろう合金を配置することは従来不可能であつた。

ろう材料を割れの源(たとえば、幅0.025cm、長さ2.54cm)に配置し、ろう付け温度において、溶融し、親材料へ付着するばかりでなく、割れ目の中に入り、それを満たすとき、ろう材料は有効

他の非不活性ガスを添加しないで低湿分含有水素ガスを添加する特許請求の範囲第9項記載の金属部品。

11. 該水素ガス中に存在する湿分はほぼ200ppmよりも少ない特許請求の範囲第9項記載の金属部品。
12. 該金属部品はステンレス鋼、超合金、固溶体の超合金、およびガンマプライム硬化したニッケル超合金から選ばれた特許請求の範囲第9または10項記載の金属部品。

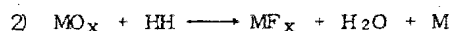
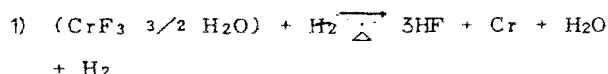
3. [発明の詳細な説明]

本発明は、ろう付け不可能な金属部品を十分に清浄してろう付け可能とする方法、さらに詳しくは元素H-O-C-Fを有する雰囲気でこのような部品を低温清浄して、その後、部品をろう付けまたは他の方法で結合する方法に関する。

最近のガスタービンエンジン、たとえば、ボーイング(Boeing)747、DC-10およびロッキード(Lockheed)1011のガスタービンエンジンはタービン部分にガンマプライム(prime)硬

であることが証明される。明らかなように、使用においてガンマプライム硬化した合金は、割れ目の表面を含む、部品の表面を被覆するアルミニウム、チタンおよびクロムの酸化物(または硫化物)がろう付けによる有効な修理を妨害する程度に酸化(および/または硫化)させるようになる。

したがつて、このような部品は、ろう付けする場合、清浄しなくてはならないということが認識されている。1つの提案は、ろう付け修理前に、フッ化クロム(CrF_3)および水素(H_2)を使用してガンマプライム硬化した合金の損傷部分を清浄することである。次の反応機構が起こることが推測される:



次いで MF_x が反応温度において揮発性である場合、酸化物は効果的に還元され、そして基材金属Mはろう付け可能である。しかしながら、結果の均一な再現性はある理由で失われ、そしてこの方法

により清浄された多くの部品はなおろう付け不可能である。

非常に効果的方法は、親の米国特許第874,915号に開示されかつ特許請求されている。しかしながら、その出願はほとんどの部分において割れ損傷したガンマプライム硬化した合金を清浄することに関する。今回、同様な方法は他の金属、ことにステンレス鋼、超合金、および固溶体の超合金、ならびにガンマプライム硬化ニッケル合金の清浄において同様に効果的であることが、確立された。しかしながら、すべての先行技術において要する温度は比較的高い。

ニッケルろう付けによるステンレス鋼の複合体の製作は、長い間商業的に興味があつた。しかしながら、このような装置をろう付けにより製作できる前に、接合表面を清浄にしてすべての金属酸化物(または他の化合物)を除去することが必要である。このような合金の表面はろう付け合金によりぬれない不動態フィルムでおおわれているので、問題が生ずる。このようなフィルム中の最も

安定な酸化物はクロムの酸化物であり、そしてろう付け前の清浄技術はいずれも必然的にこの化合物に集中している。クロム酸化物(およびすべての他の酸化物)をその金属元素に還元した後、ろう付けを行うことができるようにすることが必要である。

ろう付けのためこのような合金を準備するために普通に用いる技術は、この合金を乾燥水素雰囲気中高温(>1000℃)において暴露する技術である。水素の清浄は高度に機能的であるが、清浄はろう付け温度付近またはそれより高い温度でのみ行われるという欠点を有する。したがって、ステンレス鋼および超合金のアセンブリーの清浄およびろう付けは現場で不可能であることがしばしばある。

ステンレス鋼はフッ化物の安定な還元性雰囲気中でろう付けできることは知られている。1977年4月にフィラデルフィアで開催されたアメリカン・ウエルディング・ソサイアティ(American Welding Society)(AWS)の会合においてトウラ

ウス、フランス、マクローターボ・カンパニー(Toulouse, France; Microturbo Company)の代表者達が提出した、「フッ化物の安定な還元性雰囲気中のステンレス鋼のろう付け(Brazing Stainless Steel in a Stable Reducing Atmosphere of Fluoride)」と題する書類中に、フッ素の塩類、たとえば、アンモニウム ビフルオリド酸およびフッ化クロムの分解によつて得られたハロゲン雰囲気中で実施するろう付け法が記載されている。提案された反応は、次のとおりである：

- 1) $\text{NH}_4\text{HF} + \text{Cr} \xrightarrow{\Delta} \text{CrF}_3 + \text{NH}_3\uparrow + \text{H}_2\uparrow$
- 2) $\text{NH}_3 \rightarrow 1/2\text{N}_2 + 3/2\text{H}_2$ (金属との接触時)
- 3) $\text{CrF}_3 + \text{H}_2\uparrow \longrightarrow 2\text{HF} + \uparrow\text{Cr}$
- 4) $6\text{HF} + \text{Cr}_2\text{O}_3 \rightarrow 2\text{CrF}_3 + \text{H}_2\uparrow + \text{F}_2\uparrow$

これらの反応について2つの関連ある観測が存在する：a) 目的はHFガスを生成することにあるように思われ、このHFガスは清浄を行い、そしてb) 形成する元素状フッ素は加工片の下流において生成する(反応4参照)。提出された書類

において、「電気陽性度が高い材料、たとえば、チタンおよびジルコニウム、のアセンブリーにこの技術は使用できない」そして「ろう付けの間炉への炭素の導入を避けることが必須である」ということが示されている。

同様に、米国特許第3,585,819号においてムーア(Moore)は、HFガスを含有する安定な非酸化性雰囲気中で金属部品を溶剤処理する方法を開示している。金属部品は、ろう付けまたははんだ付けすべき鋼のような金属部品である。

最後に、ロウ(Low)の米国特許第2,851,387号について述べる。ロウは高クロムステンレス鋼を窒化する方法に関する。先行技術に関する考察において、このような鋼を脱不動態化するすべての先行技術の方法は即時の窒化を必要とし、あるいは脱不動態化の内部効果は失われる。この発明の特定の目的は、連続工程における妨害の問題を回避する、組み合わせた活性化および窒化の作業である。組み合わせた作業は、分解したフルオロカーボン樹脂のガスおよびアンモニアガスの混

合物によつて提供される。窒化された製品が得られるが、清浄されたいろり付け可能な製品は得られないと信じられる。

したがつて、比較的低い温度において金属部品のろり付け可能とし、ろりでなければ結合可能とする方法がなお要求されている。

その要求は、ステンレス鋼、超合金、固溶体の超合金、ならびにガシマプライム硬化したニッケル合金を含む金属部品を比較的低温度において清浄する、簡単な安価な方法を利用する本発明の方法によつて、満足される。

本発明によれば、炭素、酸素、水素およびフッ素(C-O-H-F)の気体元素を含有し、そしてH/O比が 10^4 以上である雰囲気気密シールした室内でろり付け不可能な金属部品を暴露し、同時に室を 1000°C より低い温度に加熱することによつて、ろり付け不可能な金属部品を清浄してろり付け可能とし、ろりでなければ結合可能とする。金属部品は室内のこの雰囲気中にそれを清浄しかつそれをろり付け可能とするために十分な時間、

保持し、次いでそれを冷却し室から取り出す。

この比較的低い温度の清浄性に対する基本は、C-O-H-Fの気体雰囲気中のH/O比の調節であることがわかつた。このような気体の雰囲気を調節された条件下で用いるとき、金属部品を 1000°C より低い温度で適切に清浄することが可能である。これは金属部品を乾燥水素雰囲気中に 1000°C より高い温度に暴露することによつて、ろり付けのために金属部品を準備する普通に用いられている方法と、比較される。比較的低い温度の清浄から得られるエネルギーの節約は、現場の清浄およびろり付けを実施できるので、明らかである。約 10^4 のH/O比において、金属部品はほぼ $800\sim 850^{\circ}\text{C}$ 程度に低い温度において適切に清浄できる。約 10^5 の比において、金属部品はほぼ $700\sim 750^{\circ}\text{C}$ 程度に低い温度において適切に清浄できる。これらより大きいH/O比においてさえ、さらに低い清浄温度を用いることさえできる。

しかしながら、非常に高いH/O比は得ること

が困難である。 10^4 および 10^5 のH/O比は、C-O-H-Fの雰囲気の一成分として使用する水素ガス中の湿分として存在する、それぞれ、ほぼ 200 ppm および 20 ppm の H_2O に相当する。低い湿分の、数ppmの H_2O が存在する水素ガスを得ることは困難である。

すなわち、本発明のC-O-H-F系中の酸素は、他の成分中に存在する湿分から来る。水素ガスは、熱的に分解したフルオロカーボン樹脂から炭素およびフッ素を誘導することにより、その存在を他の方法で最小にすることができるので、湿分の主な源である。他の酸化性ガスの添加、またはそのために、いずれの種類他の非不活性ガスの実質量も、避けるべきである。

ポリテトラフルオロエチレン樹脂は、 350°C に加熱するとき、フッ素を遊離し、そして発生速度は $400\sim 450^{\circ}\text{C}$ の間で鋭く増加する。フッ素の遊離は分解法の一部だけであり、そして熱分解のとき生成するガスの他のものも本発明の低温清浄法において重要であるように思われる。

実際には、本発明の系において形成しうる有機ガスの数は非常に大きいので、完全な分析は不可能である。こうして、簡素化は望ましい。この系をその最も簡単な、しかも可能な形に減少するとき、この系は飽和フルオロカーボンのみを含有し、次いで2種類の最も簡単なもの一方は二重結合を含む、すなわち、テトラフルオロメタン(CF_4)およびテトラフルオロエチレン(C_2F_4)を含有する。 C_2F_4 は、湿気を含む水素と混合するとき、次の反応により水分を減少すると信じられる：



こうして、分解したフルオロカーボン樹脂のガスは湿分を含まないばかりでなく、また湿分と反応し、そうでないと、全体的に、きわめて還元性の雰囲気を生ずる。その雰囲気は形成した酸化物の金属表面を、清浄して、ろり付け可能としましたはろりでなければ結合とすることができる。

前述のように、多くのこのような用途において、酸化層または不動態化層において見出される最も熱力学的に安定な酸化物は、クロムの酸化物で

ある。このような層は溶接における不利な物および/またはろう付けにおける妨害物であることがある。さらに、その酸化物の相対的安定性のため、Cr がその酸化物のために安定化されうる場合、酸化物フィルムの形の他の金属元素を同様に還元すべきである。こうしてクロムを含有する酸化された合金を元素状クロムが安定である雰囲気中へ暴露し、次いで酸化物を再生成するのに十分な酸化力をもつ雰囲気中で冷却する場合、室温においてろう付け容易な合金が得られる。これは本発明の清浄法により達成される。

したがって、本発明の目的は、ステンレス鋼、超合金、固溶体の超合金、およびガンマブライム硬化したニッケル合金の部品を含む金属部品を比較的低い温度において、C-O-H-F の気体雰囲気の使用により、清浄する方法を提供することである。

本発明の他の目的および利点は、次の説明および特許請求の範囲から明らかであろう。

前述のように、本発明の好ましい態様は、水素

ガスと一緒に熱的に分解可能なフルオロカーボン樹脂を使用して、ろう付け不可能な金属部品を、清浄し、工業的真空レベル(10^{-2} ~ 10^{-4} ノール)において、ろう付け可能とすることである。

比較的低い温度において清浄する能力において、これはC-O-H-F 雰囲気中のH/O 比に依存することが今回わかった。 10^5 のH/O 比、1 気圧の圧力を用い、そしてステンレス鋼または固溶体の超合金のクロム部分のみを考慮すると、系が700℃に到達する前かつ800℃までのある温度において、酸化層中の Cr_2O_3 は CrF_3 へ変わる傾向がある。800℃および1000℃までにおいて、 CrF_3 および残留する Cr_2O_3 は元素状Cr に変わる傾向がある。この系は1000℃より低い温度で標示した点P(下において考察する)において、すべてのCr 化合物がCr 金属に変わってしまうまで、保持することができる。この点において、系は純粋な H_2 または乾燥不活性ガスのもとに冷却すべきである。クロム金属の薄層をもつ酸化物(およびフッ化物)不含金属表面が得ら

れる。

点Pは、次のようなC/H、F/H およびH/O の比に相当する：

$$\text{C/H} = 0.004$$

$$\text{F/H} = 0.04$$

$$\text{H/O} = 10^5$$

前記条件は、次の等式を生ずる：

$$\frac{\text{PCF}_4}{2\text{PH}_2 + 2\text{PH}_2\text{O} + \text{PHF}} = 0.004$$

$$\frac{4\text{PCF}_4 - \text{PHF}}{2\text{PH}_2 + 2\text{PH}_2\text{O} + \text{PHF}} = 0.04$$

$$\frac{2\text{PH}_2 + 2\text{PH}_2\text{O} + \text{PHF}}{\text{PH}_2\text{O}} = 10^5$$

$$\text{PH}_2 + \text{PH}_2\text{O} + \text{PCF}_4 + \text{PHF} = 1.0$$

これらの等式は、次の近似組成の気体混合物を示す：

$$\text{H}_2 = 94.5 \text{ V/O}$$

$$\text{HF} = 4.7 \text{ V/O}$$

$$\text{CF}_4 = 0.8 \text{ V/O}$$

$$\text{H}_2\text{O} = 0.002 \text{ V/O}$$


このガスは適当な比率の混合物 HF 、 CF_4 および H_2 (20 ppmの H_2O を含む)をつくることによつて容易に得られる。それらのガスの好ましい源は、熱分解したフルオロカーボン樹脂および抵湿分の H_2 ガスである。他のガス源も、計算したP点を得るために必要な比率が存在するかぎり、使用できる。このガス混合物はその酸化物またはフッ化物よりはむしろクロムを800~1000℃の温度に対して、熱力学的平衡に到達する条件下に、安定化する。

クロム酸化物は不安定化することが最も困難であるので、そのようにすることにより、本発明は、ステンレス鋼、超合金、固溶体の超合金、ならびにガンマブライム硬化したニッケル基合金を含む金属部品を、クロム酸化物および安定性に劣る酸化物を除去することにより、低温清浄を可能とす

る。また、本発明によれば、それらの部品をこの
ような低い温度で現場でろう付けすることができ
る。

ここに説明した方法およびその方法により得ら
れる製品は本発明の好ましい態様を構成するが、
本発明のこの正確な方法に限定されず、そして特
許請求の範囲において定義される本発明の範囲か
ら逸脱しないで変更を行うことができる。

特許出願人 ユニバーシティ・オブ・デイトン

代理人 弁理士 湯 浅 恭 

(外2名)